

Abstract of Japanese Patent Publication

Patent Publication No. 2002-278100

Publication date : September 27, 2002

Request for Examination : None

Patent Application No. 2001-81966

Application date : March 22, 2001

Inventor(s) : Ken Tazaki et al

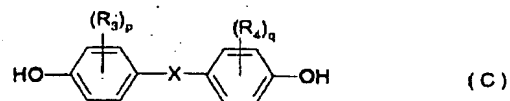
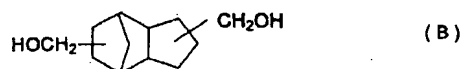
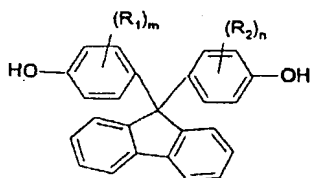
Applicant : Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.

Title of the invention : Electro photoconductor

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

【Problem】 To provide an electro photoconductor with more excellent abrasion resistance than conventional electro photoconductor.

【Means for solving】 An electro photoconductor having a photoconductor layer on an electroconductive substrate, wherein a binder resin for the electro photoconductor layer is a polycarbonate to be derived from the formula (A), the formula (B) and the formula (C); a molar ratio of the formula (A)/the formula (B) is 70/30 to 5/95 and a molar ratio of the formula (C)/ [the formula (A) + the formula (B)] is 50/50 to 0/100 and its limiting viscosity is 0.3 to 2.0 dl/g.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-278100

(P2002-278100A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データ(参考)

G 0 3 G 5/05

1 0 1

G 0 3 G 5/05

1 0 1

2 H 0 6 8

C 0 8 G 64/00

C 0 8 G 64/00

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-81966(P2001-81966)

(22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 田崎 賢

茨城県鹿島郡神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿島工場

(72) 発明者 伊佐早 禎則

茨城県鹿島郡神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿島工場

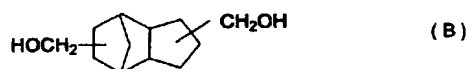
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

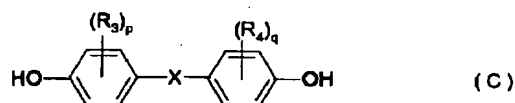
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 従来の電子写真感光体に比べて、体磨耗性の良好な電子写真感光体を提供する。

【解決の手段】 導電性基体上に、感光層を有する電子写真感光体において、感光層のバインダー樹脂として、一般式 (A)、一般式 (B) および一般式 (C) から誘導されるポリカーボネートであって、一般式 (A) / 一般式 (B) のモル比が70/30~5/95であり、一般式 (C) / [一般式 (A) + 一般式 (B)] のモル比が50/50~0/100であり、かつ極限粘度が0.3~2.0 dl/gであることを特徴とする電子写真感光体。



(B)



(C)

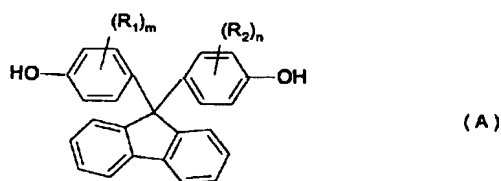


(A)

## 【特許請求の範囲】

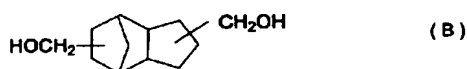
【請求項1】 導電性基体上に、感光層を有する電子写真感光体において、該感光層のバインダー樹脂として、一般式(A)、一般式(B)および一般式(C)から誘導されるポリカーボネートであって、一般式(A)/一般式(B)のモル比が70/30~5/95であり、一般式(C)/[一般式(A)+一般式(B)]のモル比が50/50~0/100であり、かつ極限粘度が0.3~2.0dl/gであることを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】

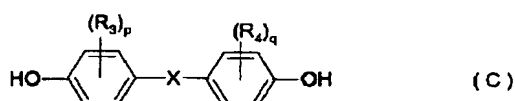


(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>2</sub>はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のシクロアルコキシ基または炭素数6~20のアリールオキシ基を示す。またm及びnは0~4の整数を表す。)

## 【化2】



## 【化3】



(式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のシクロアルコキシ基または炭素数6~20のアリールオキシ基を表し、p及びqは、0~4の整数を表す。Xは、-C(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)-、-O-、-CO-、-S-、-SO-または-SO<sub>2</sub>-であり、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>とが結合して脂肪族環を形成していても良い。)

【請求項2】 一般式(C)中のR<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>がメチル基である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 一般式(A)が9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンである請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 一般式(A)が9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンであり、一般式(B)

がトリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノールであって、それらの純度が99%以上に製精されたものである請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 一般式(A)、一般式(B)および一般式(C)を、炭酸ジエステルと、塩基性化合物触媒下、溶融重縮合させて得られるポリカーボネートである請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項6】 一般式(A)、一般式(B)および一般式(C)の合計量1モルに対して、10<sup>-9</sup>~10<sup>-3</sup>モルの塩基性化合物からなる触媒を用いる請求項6記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体に関する。更に詳しくは、特定のポリカーボネート樹脂をバインダーとして使用した電子写真感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、電子写真技術は、その高速性、高画質である事等により、複写機、レーザープリンター、ファックス等に広く応用されている。この電子写真技術における電子写真感光体としては、従来は、セレン、セレン/テルル合金、セレン/砒素合金、硫化カドミウム等の無機系光導電性物質が主に用いられてきた。しかし、毒性、安全性、価格、生産性、等の点から、最近では、有機系光導電性物質を使用した電子写真感光体が開発されている。

【0003】 この有機系光導電性物質が低分子物質の場合、バインダー樹脂と混合して塗膜を形成する事が通常行われている。バインダー樹脂としてはポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等の各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が用いられてきている。これら各種樹脂の内、ポリカーボネート樹脂が比較的優れた特性を有しており、良く用いられている。

【0004】 バインダー樹脂として各種のポリカーボネート樹脂を用いる事が報告されており、例えば特開昭60-172044にはビスフェノールZからのポリカーボネート樹脂が、特開昭63-170647にはビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂がそれぞれバインダー樹脂として使用する事が開示されている。

【0005】 これらの公知有機系光導電性物質(OPC)と各種バインダー樹脂とを使用する電子写真感光体(OPC感光体)においては、感度等の点では無機系光導電性物質を使用した電子写真感光体に匹敵するものが得られている。

【0006】 これらOPC感光体は、キャスト製膜法により容易に薄膜とする事が可能で、大量生産に向いてお

り、価格も比較的安価である。OPC感光体はこのように優れた面がある反面、耐摩耗性が劣る問題があり、改善が要求されていた。

【0007】一方、特開平1-318065のようにビスフェノールSからのポリカーボネート樹脂が知られており、特公昭48-38430には電子写真感光体のバインダーへの使用も開示されているが、前記従来のバインダー樹脂に比べ耐摩耗性は必ずしも優れているものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来の有機電子写真感光体に比べて、耐摩耗性の良好な有機電子写真感光体を提供することにある。

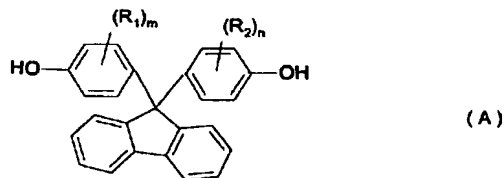
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定ポリカーボネート樹脂をバインダーとして用いた電子写真感光体は良好な耐摩耗性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】

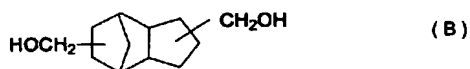
【発明の実施の形態】即ち、本発明は、導電性基体上に、感光層を有する電子写真感光体において、該感光層のバインダー樹脂として、一般式(A)、一般式(B)および一般式(C)から誘導されるポリカーボネートであって、一般式(A)／一般式(B)のモル比が70／30～5／95であり、一般式(C)／[一般式(A)＋一般式(B)]のモル比が50／50～0／100であり、かつ極限粘度が0.3～2.0dl/gであることを特徴とする電子写真感光体である。

【化4】

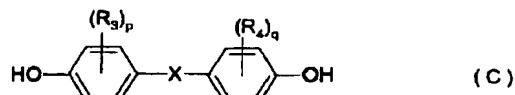


(式中、 $R_1 \sim R_2$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のシクロアルコキシ基または炭素数6～20のアリールオキシ基を示す。またm及びnは0～4の整数を表す。)

【化5】



【化6】



(式中、 $R_3$  及び $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のシクロアルコキシ基または炭素数6～20のアリールオキシ基を表し、p及びqは、0～4の整数を表す。Xは、 $-C(R_5)(R_6)-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ であり、 $R_5$  及び $R_6$  は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、 $R_5$  と $R_6$  とが結合して脂肪族環を形成していても良い。)

【0011】本発明中のポリカーボネート樹脂の製造に使用される前記一般式(A)のビスフェノール類としては、具体的には9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン等が用いられる。特に9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが好適に使用される。

【0012】本発明中のポリカーボネート樹脂の製造に使用される前記一般式(B)の脂肪族ジヒドロキシ化合物は、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール(以下、TCDDMと略称)である。また物性の観点から、一般式(A)／一般式(B)のモル比は、70／30～5／95であり、より好ましくは、60／40～20／80である。

【0013】本発明中のポリカーボネート樹脂の製造に使用される前記一般式(C)の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、4、

4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等が用いられる。

【0014】本発明においては前記一般式(C)の使用量は、一般式(C)／〔一般式(A)＋一般式(B)〕のモル比で、通常50／50～0／100であり、好ましくは50／50～10／90である。

【0015】本発明のポリカーボネートは、ビスフェノールAと炭酸エステル形成化合物からポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えばビスフェノール類とホスゲンとの直接反応(ホスゲン法)、あるいはビスフェノール類とビスアリールカーボネートとのエステル交換反応(エステル交換法)などの方法を採用することができる。

【0016】炭酸エステル形成性化合物としては、例えばホスゲンや、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどのビスアリールカーボネートが挙げられる。これらの化合物は2種類以上併用して使用することも可能である。

【0017】ホスゲン法とエステル交換法では、TCDDMの反応性を考慮した場合、エステル交換法の方が好ましい。

【0018】本発明に係わるポリカーボネート樹脂の製造方法では、触媒として、塩基性化合物が用いられる。このような塩基性化合物としては、特にアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類化合物、含窒素化合物等があげられる。

【0019】このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、無機塩類、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0020】このようなアルカリ金属化合物として具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウ

ム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0021】また、アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【0022】また、含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルアリール基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が用いられる。

【0023】これらの触媒は、前記一般式(A)、前記一般式(B)および前記一般式(C)の合計量1モルに対して、 $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの比率で、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-5}$ モルの比率で用いられる。

【0024】本発明中のポリカーボネート樹脂の製造に使用される一般式(A)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、前記一般式(B)で表されるTCDDMおよび前記一般式(C)

は、純度99%以上に精製されたものが好ましく、純度の低いものは黄着色度が大きくなり、反応性も低下し重合の制御が困難となる。

【0025】本発明にかかわるエステル交換法は公知の溶融重縮合法により行うことができる。即ち、一般式(A)、一般式(B)および一般式(C)に、ビスアリールカーボネート及び触媒とを混合し、常圧または減圧下で高温において反応させる。反応は通常120～350℃、好ましくは180～300℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終で好ましくは1mmHg以下にして、エステル交換反応により生成した該ビスアリール

カーボネートから由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常1～8時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく。また、所望に応じ、分子量調節剤、酸化防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

【0026】本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に単一層の光導電層を有するものでも、機能分離した積層型のもので良い。最近、露光により電荷を発生する電荷発生層と、電荷を輸送する電荷輸送層との二層からなる積層型の電子写真感光体が主流となっている。又、必要に応じて下引き層、保護層、接着層等を設けても良い。

【0027】本発明の導電性支持体とは、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル等の金属材料や、又、表面にアルミニウム、パラジウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性層を設けたポリエステルフィルム、フェノール樹脂、紙等が使用される。

【0028】本発明の電荷発生層は公知の方法により、導電性支持体上に形成される。電荷発生物質としては、例えば、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環式キノリン系、インジゴイド系、キナクリドン系、フタロシアニン系、ペリレン系、メチン系等の有機顔料が使用できる。これらの電荷発生物質は、その微粒子をポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、各種セルロース等のバインダー樹脂に分散させた形で使用される。

【0029】本発明の電荷輸送層は、電荷発生層上に公知の方法により、本発明のポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として、電荷輸送物質を分散させる事により形成される。電荷輸送物質としては、例えば、ポリテトラシアノエチレン；2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水コハク酸；無水マレイン酸；ジブロモ無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；2, 5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物；4, 4', 4"-トリス(N, N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のアミン誘導体；1, 1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N, N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド

-N, N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物；インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物；縮合多環式化合物等が挙げられる。上記電荷輸送物質は単独で使用しても、複数種併用しても良い。

【0030】これらの反応で合成されたポリカーボネート樹脂は、電子写真感光体製造で使用される溶液流延法、キャスト法、スプレー法、浸漬塗布法（ディップ法）等の公知湿式成形で容易に成形可能である。湿式成形で成形された電子写真感光体が十分な膜強度を得るためには極限粘度が0.3～2.0dl/gであることが好ましく、さらに成膜性と膜強度を重視した場合、0.4～1.5dl/gであることが好ましい。

【0031】電荷発生層及び電荷輸送層は、上記の電荷発生物質、又は、電荷輸送物質を、それぞれバインダー樹脂と、適当な溶媒に溶解させ、その溶液を浸漬塗布法やスプレー法等により塗布し、乾燥させる事により形成できる。この溶媒としては、ハロゲン系有機溶媒と非ハロゲン系溶媒の2種類に大別できるが、一般的に可燃性が少ないハロゲン系溶媒が多用される。近年は、安全性や環境保全の観点から、非ハロゲン系溶媒が使用される比率が大きくなっており、本発明で用いられるポリカーボネート樹脂も非ハロゲン系溶媒の多くに良溶である。

【0032】非ハロゲン系溶媒ではベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等が挙げられる。またハロゲン系溶媒としては塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等が挙げられ、これらの溶媒は非ハロゲン、ハロゲンを問わず単独で使用しても良く、又は、2種以上を併用し混合用溶媒として使用しても良い。

【0033】電荷発生物質とバインダー樹脂の混合比は、10:1～1:20の範囲内が好ましい。この電荷発生層の厚さは、0.01～20μm、好ましくは0.1～2μmが好適である。

【0034】電荷輸送物質とバインダー樹脂との混合比は、10:1～1:10の範囲内が好ましい。この電荷輸送層の厚さは、2～100μm、好ましくは5～30μmが好適である。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって具体的に説

明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0036】実施例1

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン4.56g(0.02モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン22.7g(0.06モル)、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール23.6g(0.12モル)、ジフェニルカーボネート43.4g(0.2モル)、および炭酸水素ナトリウム $5 \times 10^{-5}$ g( $6 \times 10^{-7}$ モル)を攪拌機および留出装装置付きの300ミリリットル四ッ口フラスコに入れ、窒素雰囲気760mmHgの下180℃に加熱し30分間攪拌した。この時使用した芳香族ヒドロキシ化合物、TCDDM及びジフェニルカーボネートは純度99%以上であった。

【0037】その後、減圧度を150mmHgに調整すると同時に、60℃/hrの速度で200℃まで昇温を行い、40分間その温度に保持しエステル交換反応を行った。さらに、75℃/hrの速度で225℃まで昇温し、昇温終了の40分後、その温度で保持しながら、1時間かけて減圧度を1mmHg以下とした。その後、105℃/hrの速度で260℃まで昇温し合計7時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成したポリカーボネートを取り出した。この重合体の塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dlの溶液の20℃における極限粘度は0.45dl/gであった。

【0038】次に、アルミニウムを厚さ約50nm蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルム上に、 $\pi$ 型銅フタロシアニン10部とフェノキシ樹脂5部、ポリビニルブチラル樹脂5部、ジメトキシエタン100部とを混合し、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理を行った塗布液を用いて塗布し、乾燥し、厚さ約0.5 $\mu$ mの電荷発生層を設けた。次に、4-(N,N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾンを50部、上記合成重合により得られたポリカーボネート樹脂を50部、テトラヒドロフランを350部、使用した塗布液を作製し、上記電荷発生層上に塗布し、風乾後100℃、8時間乾燥し、厚さ約20 $\mu$ mの電荷輸送層を設けて、積層型電子写真感光体を作製した。この電子写真感光体の評価を、(株)川口電気製作所製EPA-8100静電気帯電試験装置にて、帯電特性を調べた。また耐摩耗性については、スガ試験機株式会社製テーパー摩耗試験機を用いて削れ量を測定した。

#### 【0039】実施例2

実施例1において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン9.15g(0.04モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン22.7g(0.06モル)、トリシクロ(5.2.

1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール19.6g(0.10モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の極限粘度は0.50dl/gであった。また、電子写真感光体成形および物性評価も実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例3

実施例1において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン9.15g(0.04モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン15.1g(0.06モル)、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール23.6g(0.10モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の極限粘度は0.47dl/gであった。また、電子写真感光体成形および物性評価も実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0041】実施例4

実施例1において、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン22.7g(0.06モル)、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール27.5g(0.14モル)を使用し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の極限粘度は0.46dl/gであった。また、電子写真感光体成形および物性評価も実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例5

実施例1において、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン27.3g(0.07モル)、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール26.4g(0.13モル)を使用し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の極限粘度は0.48dl/gであった。また、電子写真感光体成形および物性評価も実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0043】比較例1

実施例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、市販のBPZ型ホモポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学(株)製ユーピロンPCZ、極限粘度0.78dl/g)を用いて、実施例1と同様の評価試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0044】比較例2

実施例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、市販のBPA型ホモポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学(株)製ユーピロンE-1000、極限粘度0.61dl/g)を用いて、実施例1と同様の評価試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0045】

【表1】

	バインダー樹脂組成		電子写真感光体特性		
	原料モノマー (モル比)	極限粘度 (dl/g)	初期電位 (-V)	残留電位 (-V)	磨耗量 (mg)
実施例 1	BPA/BCFL/TCDDM (10/30/60)	0.45	611	21	2.5
実施例 2	BPA/BCFL/TCDDM (20/30/50)	0.50	610	22	2.9
実施例 3	BPA/BCFL/TCDDM (20/20/60)	0.47	623	22	2.9
実施例 4	BCFL/TCDDM (30/70)	0.46	617	20	2.5
実施例 5	BCFL/TCDDM (35/65)	0.48	612	19	2.3
比較例 1	BPZ (100)	0.78	613	18	3.1
比較例 2	BPA (100)	0.61	621	26	3.5

## 【0046】(表1の記載の説明)

BPA : 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

BPZ : 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン

BCFL : 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン

TCDDM: トリシクロ(5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール

極限粘度: 20℃、0.5%ジクロロメタン溶液、ハギンズ定数0.45で測定。

初期電位: DC帯電器にて50μA電流が流入するよう調整\*

\*したときの初期帯電量(-V)。

残留電位: 露光(除電10Lux)後、4秒後の残留電位(-V)。

磨耗量: 荷重300g、CS-17輪、1000回往復運動後のテーパー摩耗試験を行った際の磨耗量(mg)

## 【0047】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、ビスクレゾールフルオレン及びTCDDMより誘導されたコポリカーボネート樹脂をバインダーに使用することにより、電子写真感光体の帯電特性を維持したまま耐磨耗性が向上する。そのため電子写真画像の安定化や感光体寿命延長効果が期待される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H068 AA13 BB20 BB26 BB53  
 4J029 AA09 AB07 AC02 AD01 AE18  
 BB08A BB13A BD02 BF14A  
 BH02 CE04 DB07 DB11 DB13  
 HC01 HC02 HC03 HC04A  
 HC05A JA121 JB171 JC091  
 JC221 JC531 JC731 JF021  
 JF031 JF041 JF051 JF131  
 JF141 JF151 KE02 KE05